ÜBER DIE EINWIRKUNG

VON

ANILIN

AUF

TOLUCHINON UND BENZOCHINON

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER UNIVERSITÄT MARBURG

VORGELEGT VON

DIEDRICH von HAGEN

AUS ISERLOHN.

MARBURG.
1883.

Die Einwirkung von Aminen auf Chinone ist in den letzten Jahren im hiesigen chemischen Institute mehrfach studirt worden, da Herr Prof. Zincke durch ein sorgfältiges Studium derselben Aufschlüsse über die Constitution der Chinone zu erlangen hoffte. Die grosse Anzahl der dargestellten Verbindungen hat zwar unsere Kenntniss dieser eigenthümlichen Körper nach verschiedenen Richtungen hin erweitert, in Rücksicht auf die Cardinalfrage jedoch — Stellung resp. Function der Sauerstoffatome — sind die erhaltenen Resultate hinter den erwarteten bis jetzt zurückgeblieben; es hat sich zunächst nur herausgestellt, dass nicht alle Chinone ein gleiches Verhalten zeigen und einige als Diketone aufzufassen sind.

Besonders eingehend sind bisher das Phenanthrenchinon, α und β Naphtochinon und Thymochinon behandelt worden, während dem Benzochinon nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt und das ziemlich leicht zugängliche Toluchinon noch nicht in den Kreis dieser Untersuchungen hineingezogen worden ist.

Während bei dem Phenanthrenchinon ein oder auch beide Atome Sauerstoff gegen N″H resp. N″R′ (z. B. N″CH_3) ausgetauscht werden können, ist bei den übrigen Chinonen eine derartige Substitution bis jetzt nicht beobachtet worden; Aminreste (N′HR′) treten hier an Stelle von Wasserstoff in den aromatischen Kern ein. Die so gewonnenen Aminderivate sind characteristische Körper, welche meistens den Aminrest bei geeigneter Behandlung leicht gegen OH austauschen und die Darstellung von Oxychinonen erlauben. So gibt das Thymochinon ein Mono- und Dimethylaminderivat, welche ohne Schwierigkeit in Oxy- und Dioxythymochinon übergeführt werden können.

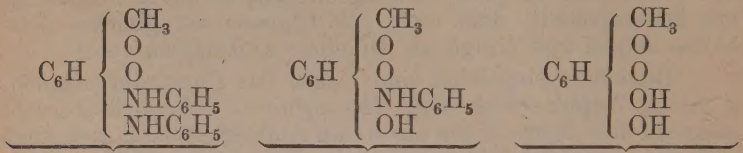
Dem Thymochinon dürfte das Toluchinon näher stehen als dem Benzochinon und schien es daher nicht unmöglich, durch die Aminderivate desselben zu Oxy- resp. Dioxytoluchinon zu gelangen, Umwandlungen, welche Hebebrand[1]) mit dem Benzochinonderivat nicht durchführen konnte.

---

[1]) Inaugural-Dissertation, Freiburg 1883.

Diese Betrachtungen veranlassten die folgende Untersuchung; doch konnte ich nicht von der Methyl- resp. Dimethylaminverhindung, welche beim Thymochinon leicht entstehen, ausgehen, sondern war genöthigt, zu den Anilinderivaten zu greifen, da sich aus Methylamin, Dimethylamin und Toluchinon keine einheitlichen Verbindungen erzielen liessen. Es ist dann auch gelungen, aus dem Dianilid durch ein Zwischenproduct schliesslich zum Dioxytoluchinon zu gelangen.

In Uebereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen werden auch im Toluchinon ein, resp. zwei Wasserstoffatome durch den einwerthigen Rest NHC_6H_5 ersetzt und neben geringen Mengen eines Monanilids ein Dianilidotoluchinon erhalten. Durch geeignete Mittel liess sich dann in diesem ein Anilinrest nach dem andern gegen OH austauschen, so dass ich zunächst zu einem Anilido-oxytoluchinon und schliesslich zu einem Dioxytoluchinon gelangte. Die Beziehungen dieser drei Körper werden durch die folgenden Formeln ausgedrückt:



Dianilidotoluchinon. Anilido-oxytoluchinon. Dioxytoluchinon.

Die Menge des entstehenden Anilidotoluchinons war leider zu gering, um dasselbe in das Monoxytoluchinon überführen zu können.

Meine Untersuchungen haben dann noch nach anderer Richtung zu bemerkenswerthen Resultaten geführt.

Die Erfahrung, dass bei dem einen Chinon, z. B. dem Benzochinon die Sauerstoffatome durch Aminreste nicht substituirbar sind, während bei dem andern, z. B. dem Phenanthrenchinon eine solche Ersetzung möglich ist, legt es nahe, die Chinone in eigentliche Chinone und Diketone einzutheilen, wie bereits oben erwähnt wurde. Gerade die hierauf basirende Eintheilung ist völlig hinfällig, denn es gelang mir, sowohl in das Toluchinon als auch in das Benzochinon einen zweiwerthigen Rest an Stelle des Sauerstoffatomes einzuführen. Man muss daher Fittig und Siepermann in ihrer Behauptung beipflichten, dass die Analogie zwischen allen Chinonen eine so ausserordentlich grosse sei, dass es vorläufig schwer sein dürfte, characteristische Verschiedenheiten

im chemischen Verhalten dieser Körper aufzufinden, um die Ansicht, dass sie verschieden constituirten Körpergruppen angehörten, begründen zu können. Hierbei ist allerdings von der Einwendung Hof's[1]), dass Benzochinon und Naphtochinon im Gegensatz zu den übrigen Chinonen keine Verbindungen mit schwefligsauren Alkalien zu geben vermögen, abzusehen.

Die erwähnte Substitution eines Sauerstoffatomes gelingt direct durch Zusammenbringen von Anilin und Toluchinon in essigsaurer Lösung. Bei dieser Reaction wird in grosser Menge ein Product erzielt, welches sich als ein Trianilid oder genauer als Dianilido-toluchinon-Anilid zu erkennen gibt und sich sehr reactionsfähig erweist. Dasselbe erleidet in saurer alkoholischer Lösung leicht Spaltung; doch wird der austretende Anilinrest eigenthümlicher Weise nicht durch Hydroxyl sondern durch Alkyloxyl OCH_3, OC_2H_5 u. s. w. — je nach dem angewandten Alkohol — ersetzt. Diese Verbindungen gehen bei weiterer Einwirkung unter Abspaltung des Alkyls sämmtlich in die Hydroxylverbindung über, welche sich dann weiter in das schon erwähnte Anilido-oxytoluchinon und schliesslich in Dioxytoluchinon überführen lässt.

Die folgenden Formeln geben eine Uebersicht dieser Verbindungen und Uebergänge:

[2])

$$C_6H\begin{cases} CH_3 \\ O \\ NC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

Dianilido-toluchinon-Anilid.

$$C_6H\begin{cases} CH_3 \\ O \\ NC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \\ OCH_3 \end{cases}$$

Anilido-methoxytoluchinon-Anilid.

$$C_6H\begin{cases} CH_3 \\ O \\ NC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

Anilido-aethoxytoluchinon-Anilid.

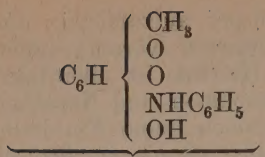
$$C_6H\begin{cases} CH_3 \\ O \\ NC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \\ OH \end{cases}$$

Anilido-oxytoluchinon-Anilid.

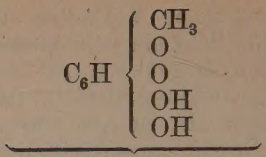
---

[1]) Inaugural-Dissertation, Marburg 1880.

[2]) Eine einfache rationelle Nomendatur der Aminderivate der Chinone ist schwer durchzuführen. Bei der angenommenen Bezeichnung ist ein Unterschied zwischen dem Aminrest, der ein Wasserstoffatom des Chinons und dem der Chinonsauerstoff ersetzt, gemacht worden.



Anilido-oxytoluchinon.



Dioxytoluchinon.

Diese Resultate veranlassten mich, meine Untersuchungen auf das Benzochinon auszudehnen. Auch hier gelang es, wenngleich weniger leicht, eine Zersetzung der analogen Verbindungen in ähnlicher Weise herbeizuführen wie bei den Toluchinonderivaten.

In den folgenden Blättern gebe ich eine Darstellung dieser Untersuchungen; ich stelle das Toluchinon, welches eingehend untersucht wurde, an die Spitze und lasse dann das Benzochinon folgen.

Darstellung des Toluchinons.

In dem rohen flüssigen Toluidin des Handels besitzt man ein sehr schätzenswerthes Material für die Darstellung des Toluchinons. Dasselbe enthält meistens nur wenig p-Toluidin und ist reich an der o-Verbindung, welch' letztere bei der Oxydation mittelst Chromsäure das Toluchinon liefert.

Vortheilhaft ist es, gleich eine grössere Quantität zu verarbeiten und hat sich folgendes Verfahren als das empfehlenswertheste herausgestellt:

Man nimmt 4 Mischcylinder, welche je ein Liter destillirten Wassers gemischt mit 160 gr. concentrirter Schwefelsäure enthalten und bringt in jeden 25 gr. rohes Toluidin. Dasselbe löst sich sofort unter Bildung von schwefelsaurem Toluidin und Abscheidung fremder Beimengungen. Unter fortwährender guter Abkühlung gibt man dann in jeden Cylinder in kleinen Portionen 67 gr. fein pulverisirtes chromsaures Kali, worauf sich nach kurzer Zeit die Flüssigkeit tief dunkelgrün färbt und der characteristische Geruch nach Chinon auftritt. Ein bis zwei Stunden nach vollendeter Operation hat sich eine compacte Masse auf der Oberfläche angesammelt, so dass man schnell filtriren kann. Die Rückstände sammt den Filtern bringt man in einen Kolben und treibt das beigemischte Toluchinon mit Wasserdämpfen über.

Die grösste Menge desselben befindet sich natürlich noch in den Lösungen, welche man zwei- bis dreimal mit Aether

auszieht. Nachdem dieser abdestillirt ist, bleibt das Toluchinon geschmolzen zurück und erstarrt beim Abkühlen zu einer gelben krystallinischen Masse.

Will man dasselbe ganz rein haben, so destillirt man es mit Wasserdämpfen, wobei man Sorge tragen muss, dass das Kühlrohr nicht verstopft wird, da das Toluchinon sofort in grosser Menge übergeht.

Da stets etwas Hydrotoluchinon vorhanden ist, so ist es zweckmässig, zur Oxydation desselben Eisenchlorid zuzusetzen.

Man erhält auf diese Weise aus 100 gr. flüssigem Toluidin durchschnittlich ca. 40 gr. Toluchinon.

Dasselbe bildet grosse hellgelbe Blättchen mit lebhaftem Glanze, die äusserst stark, dem Benzochinon ähnlich riechen und bei 67° schmelzen. Im kalten Wasser sind sie schwer, in heissem leicht löslich, ebenso in Alkohol, Aether und Eisessig, können aber nur schwierig aus diesen gut krystallisirt erhalten werden.

Einwirkung von Anilin auf Toluchinon.

Lässt man auf ein Molekül Toluchinon zwei Moleküle Anilin einwirken, so erhält man, je nachdem man in alkoholischer oder essigsaurer resp. alkoholisch-essigsaurer Lösung operirt, verschiedene Producte.

Anilin und Toluchinon in alkoholischer Lösung.

Man löst 25 gr. Toluchinon in ca. der 10fachen Gewichtsmenge absolutem Alkohol auf und gibt 38 gr. Anilin, am besten in der Kälte, hinzu. Es tritt sofort Farbenänderung ein und nach Verlauf einiger Stunden ist das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt, welcher von der dunkelrothen Lösung durch Filtration getrennt, gut mit Alkohol ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt wurde.

Die so erhaltene Verbindung schmilzt bei 233—234°, ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, in siedendem wenig löslich

und scheidet sich aus der letzteren Lösung in bräunlich gelben Nädelchen vollständig wieder aus. Leichter ist sie in heissem Eisessig löslich, aus dem sie in braunen verfilzten Nadeln krystallisirt. In Alkalien ist sie unlösslich, besitzt keine hervortretenden basischen Eigenschaften, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert wieder ausgefällt.

Die Analysen der durch zweimalige Krystallisation aus Eisessig gereinigten Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd folgende Resultate:

I. 0,1594 gr. Substanz gaben 0,4692 gr. Kohlensäure und 0,0818 Wasser.

II. 0,1709 gr. Substanz gaben 0,4692 gr. Kohlensäure und 0,0887 gr. Wasser.

III. 0,2481 gr. Substanz lieferten 20 ccm. Stickstoff bei 14° Temperatur und 740,45 mm. Luftdruck.

IV. 0,2198 gr. Substanz lieferten 18 ccm. Stickstoff bei 18° Temperatur und 749,75 mm. Luftdruck.

Hiernach berechnet sich in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.
C —	74,92	74,87	—	—
H —	5,70	5,76	—	—
N —	—	—	9,36	8,51

Diese Zahlen ergeben die Formel

$$C_{19}H_{16}N_2O_2 = C_6H \begin{cases} CH_3 \\ O \\ O \\ NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

welche verlangt:

C — 75,00 %
H — 5,26 %
N — 9,21 %

Demnach geht bei der Reaction der Process in der Weise vor sich, dass unter Bildung von Dianilido-toluchinon 4H frei werden, die dann auf 2 neue Moleküle Toluchinon reducirend wirken, wie folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ O_2 \end{cases} + 2\ C_6H_5NH_2 = C_6H \begin{cases} CH_3 \\ O_2 \\ (NHC_6H_5)_2 \end{cases} + 4H$$

$$2\ C_6H_3\begin{cases}CH_3\\O_2\end{cases} + 4\ H = 2\ C_6H_3\begin{cases}CH_3\\(OH)_2\end{cases}.$$

Dieser Vorgang erklärt auch die verhältnissmässig geringe Ausbeute an Dianilid (9—10 gr. aus der oben angegebenen Menge.)

Versuche, das entstehende Hydrotoluchinon durch Eisenchlorid sofort wieder zu oxydiren und nutzbar zu machen, führten zu keinem nennenswerthen Resultate, da stets starke Verharzung eintrat, welche das Auffangen der entstehenden Producte in hohem Grade erschwerte.

Die von der Dianilidoverbindung abfiltrirte dunkelrothe Mutterlauge wurde durch Abdestilliren des Alkohols auf ca. $^1/_3$ ihres Volumens eingeengt und nach Zusatz von Essigsäure (um überschüssiges Anilin in Lösung zu halten), mit Wasser versetzt. Neben harzigen Producten fiel dabei eine rothe Verbindung aus, von welcher sich nach längerem Stehen noch geringe Mengen krystallinisch abschieden.

Da sich durch Kochen mit Thierkohle keine Reinigung erzielen lässt, so schreitet man am besten gleich zur fractionirten Fällung. Man löst in möglichst wenig kochendem Alkohol und setzt ca. $^1/_2$ Volumen kochendes Wasser zu, wodurch ein zähflüssiges Harz entfernt wird. Aus dem heissen Filtrat scheiden sich dann beim Erkalten allmählich rothe Blättchen aus. Man wiederholt diese Operation mehrmals und erhält schliesslich eine von Verunreinigungen freie Verbindung, die sehr leicht von den gewöhnlichen Lösungsmitteln aufgenommen wird und am besten durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zur Analyse rein erhalten wird.

Sie bildet rothe glänzende Nädelchen, welche bei 144 bis 145° schmelzen, keine basischen Eigenschaften besitzen und in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe löslich sind. In alkoholischer Lösung wird sie durch Schwefelsäure leicht zerlegt, wobei ein nach Chinon riechender Körper (Oxytoluchinon?) entsteht.

Die sehr geringe Ausbeute getattete nur wenige Analysen, welche für die Formel

$$C_6H_2\begin{cases}CH_3\\O\\O\\NHC_6H_5\end{cases}$$

für ein Anilido-toluchinon, sprechen.

Durch Verbrennen mit Kupferoxyd im geschlossenen Rohre wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,1131 gr. Substanz ergaben 0,3033 gr. Kohlensäure und 0,0689 gr. Wasser.

II. 0,1714 gr. Substanz lieferten bei 14° Temperatur und 742,15 mm. Luftdruck 10,1 ccm. Stickstoff.

	Gefunden:		Berechnet für obige Formel:
	I	II	
C	72,13	—	73,24%
H	6,76	—	5,11%
N	—	6,86	6,57%

Spaltung des Dianilido-toluchinons.

Bei der Spaltung des Dianilidotoluchinons werden nicht, wie man vermuthen sollte, sogleich beide Anilinreste elimirt, sondern es entsteht vielmehr ein recht beständiges, characteristisches, stickstoffhaltiges Zwischenproduct, welches dann bei weiterer Zerlegung das Dioxytoluchinon liefert.

Folgende Methode erwies sich für die Darstellung als die zweckmässigste:

Man erwärmt 1 gr. Dianilidotoluchinon mit 4 gr. concentrirter Schwefelsäure und 10—15 gr. absolutem Alkohol ca. $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade. Es tritt alsbald Lösung ein. Sobald man sieht, dass aus der Flüssigkeit gelbe Blättchen sublimiren, unterbricht man die Operation, gibt viel Wasser zu und verdampft den Alkohol. In dem Masse, wie dieser entweicht, scheidet sich in erheblicher Menge eine blaue Verbindung krystallinisch ab. Aus Eisessig krystallisirt dieselbe in tiefblauen, seidenglänzenden Nadeln, welche sich bei 250° zersetzen. Sie löst sich leicht in Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Säuren mit blauer Farbe amorph wieder abgeschieden.

Die mit Kupferoxyd im geschlossenen Rohre ausgeführten Verbrennungen führten zu folgenden Ergebnissen:

I. 0,1933 gr. Substanz geben 0,4818 gr. Kohlensäure und 0,0891 gr. Wasser.

II. 0,1610 gr. Substanz geben 0,3997 gr. Kohlensäure und 0,0776 gr. Wasser.

III. 0,2484 gr. Substanz liefern bei 17° Temperatur und 752 mm. Luftdruck 13,2 ccm. Stickstoff.

	I	II	III
C	67,97	67,70	—
H	5,12	5,40	—
N	—	—	5,10

Diese Zahlen ergeben die Formel $C_{13}H_{11}O_3$, welche verlangt: C — 68,1%, H — 4,8%, N — 5,1%.

Die Verbindung würde demnach als ein Anilido-oxytoluchinon anzusprechen sein, dessen Analoga beim Thymochinon und Naphtochinon beobachtet wurden, wobei bemerkenswerth ist, dass auch diese tiefblau gefärbt sind.

Nebenbei sei hier angeführt, dass eine Spaltung des Dianilidotoluchinons durch Alkalien nicht ausführbar ist, wie dies bei dem später zu erwähnenden Dianilidotoluchinonanilid der Fall ist.

Zur Characterisirung des Anilido-oxytoluchinons wurde zur Darstellung einiger Salze geschritten. Unter diesen ist besonders das

Natriumsalz

durch seine Fähigkeit zu krystallisiren ausgezeichnet. Zur Darstellung desselben löst man das Anilido-oxytoluchinon in möglichst wenig heissem kohlensauren Natron. Beim Erkalten der klaren Lösung scheidet sich die gewünschte Verbindung in kleinen Blättchen mit lebhaftem, bronceähnlichen Glanze aus, die sich leicht in Alkohol und in Wasser lösen. Das

Kaliumsalz

schied sich aus seiner concentrirten Lösung in kohlensaurem Kali als eine schmutzig hellblaue Gallerte ab, die sich in Alkohol und Wasser löste, aber daraus nicht krystallisirt erhalten werden konnte. In Aether ist sie unlöslich.

Durch doppelte Umsetzung sind die übrigen Metallsalze leicht zu erhalten. Dieselben sind braun bis saftgrün (Kupfersalz) gefärbt, sonst aber durch nichts ausgezeichnet.

Von Interesse ist noch die Bildung eines

Silbersalzes.

Man erhält es durch Umsetzung des Natriumsalzes mit säurefreiem salpetersaurem Silber. Es ist unlöslich und konnte desshalb nicht krystallisirt erhalten werden. Das entsprechende Salz des Oxynaphtochinonanilids hingegen existirt nicht, da dieses Silberlösung reducirt.

Durch Säuren werden sämmtliche Salze leicht zerlegt, wobei die blaue Verbindung unverändert abgegeben wird.

Oben wurde erwähnt, dass bei der Darstellung des Anilido-oxytoluchinons die Operation dann unterbrochen werden müsse, wenn aus der Lösung gelbe Blättchen sublimirten. Es war daher von Interesse, diese, welche wieder in Lösung gegangen waren, aus derselben zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde das hellgelbe Filtrat mehrmals mit Aether ausgezogen. Dieser hinterliess nach dem Verdunsten eine geringe Menge eines schmutzig gelben Körpers, welcher in goldgelben Blättchen sublimirte. Dieselben besassen einen eigenthümlichen Geruch und schmolzen unter Sublimation von 165—175°.

Vergebens wurde versucht, in den verschiedensten Lösungsmitteln mit Schwefelsäure unter den mannichfachsten Bedingungen eine ebenso weit gehende Spaltung grösserer Quantitäten zu erzielen.

Dieselbe vollzog sich, als ½ gr. Dianilido-toluchinon mit 10 gr. concentrirter Salzsäure unter Zusatz von 3 gr. Alkohol auf dem Wasserbade bis zu eintretender Reaction, welche sich durch Lösung mit Farbenwechsel kundgab, digerirt wurde. Nach dem Erkalten schied sich aus der braungefärbten Flüssigkeit ein gelber Körper aus, der aus Benzol ziemlich schwer in Blättchen erhalten wurde, welche denselben Schmelzpunkt zeigten, wie das erwähnte Sublimationsproduct.

Es gelang auch ein Versuch mit concentrirter Schwefelsäure. Mit dieser wurde das Dianilid bis zum Eintritt einer deutlichen Farbenänderung erhitzt und dann vorsichtig mit viel Wasser verdünnt. Nach längerer Zeit hatte sich wieder die gelbe Verbindung ausgeschieden.

Da auf diese Weise nur eine ausserordentlich geringe Ausbeute erhalten wurde, und auch das Ausgangsmaterial nicht leicht in grösseren Quantitäten zugänglich war, so mussten andere Wege eingeschlagen werden, um die Menge des einen oder anderen Productes möglichst zu erhöhen.

Es wurde zunächst ein Mittel versucht, welches beim Thymochinon schnell und leicht zur Dioxyverbindung, als welches, wie spätere Versuche zeigten, der oben erwähnte gelbe Körper anzusehen ist, geführt hatte, nämlich die Reaction zwischen Toluchinon und Methylamin. Ein hierbei auftretender rother Körper war jedoch so stark verharzt, dass eine Reinigung nicht gelingen wollte. Auch mit Dimethylamin konnte keine characteristische Verbindung erhalten werden.

Nach diesen Erfahrungen musste versucht werden, die Menge des Ausgangsmaterials auf irgend eine Weise zu vergrössern. Es gelang dies nicht; statt dessen wurde aber in essigsaurer Lösung zwischen Anilin und Toluchinon in Menge eine andere, sehr reactionsfähige Verbindung gewonnen.

Anilin und Toluchinon in essigsaurer Lösung.

Behandelt man Toluchinon in essigsaurer resp. alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Anilin, so erhält man statt der Nadeln des Dianilids eine in grossen Blättchen krystallisirende Verbindung. für deren Darstellung sich folgende Methode als die geeignetste empfiehlt:

Man löst 10 gr. Toluchinon in 50 gr. absolutem Alkohol und 50 gr. Eisessig und gibt der abgekühlten Lösung 15 gr. Anilin zu. Es tritt starke Erwärmung ein und nach Verlauf einiger Stunden erstarrt die dunkelrothbraune Lösung zu einem Krystallbrei, welcher abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen wird. Man erhält auf diese Weise 8—9 gr. der neuen Verbindung.

Mit Thierkohle in alkoholischer Lösung gekocht und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man sie in kleinen braunrothen Blättchen mit bläulichem Schimmer. Sie besitzt basische Eigenschaften, löst sich leicht in heissem Alkohol und heisser Essigsäure und zeigt den constanten Schmelzpunkt 165°. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit blutrother Farbe und wird durch Wasser mit bräunlich-gelber Farbe unverändert wieder abgeschieden (Schmelzpunkt wieder 165°).

Alles dieses liess mit grösster Wahrscheinlichkeit vermuthen, dass hier eine einheitliche Verbindung vorliege. Dieselbe wurde längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet und dann mit Kupferoxyd gemischt im geschlossenen Rohre verbrannt. Das Resultat ist folgendes:

I. 0,2471 gr. Substanz ergeben 0,7018 gr. Kohlensäure und 0,1198 gr. Wasser.

II. 0,2003 gr. Substanz geben 0,5684 gr. Kohlensäure und 0,1020 gr. Wasser.

III. 0,1514 gr. Substanz geben 0,4325 gr. Kohlensäure und 0,0781 gr. Wasser.

IV. 0,3050 gr. Substanz liefern 28,3 ccm. Stickstoff bei 11° Temperatur und 743 mm. Luftdruck.

V. 0,2288 gr. Substanz liefern 20,6 ccm. Stickstoff bei 11° Temperatur und 755,5 mm. Luftdruck.

	I	II	III	IV	V
C	77,45	77,03	77,30	—	—
H	5,83	5,65	5,74	—	—
N	—	—	—	10,99	11,18

Aus diesen Daten lässt sich auch nicht einmal annähernd eine Formel berechnen und lag die Vermuthung nahe, dass trotz der oben angegebenen Kriterien für die Reinheit der Substanz, diese doch keine einheitliche Verbindung darstelle — und dem war in der That so, wie bei der Darstellung des jodwasserstoffsauren Salzes erfahren wurde. Bei derselben blieb ein Rückstand, der sich schwer in heissem Alkohol löste und aus diesem in bräunlich-gelben, feinen Nädelchen krystallisirte; besser und sehr leicht wurde er aus Eisessig in braunen, verfilzten Nadeln erhalten, die bei 233—234° schmolzen, mit concentrirter Schwefelsäure eine dunkelrothe Lösung gaben, aus welcher die Verbindung durch Wasser unverändert wieder ausgefällt werden konnte. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass man es hier mit dem Dianilidotoluchinon zu thun hat.

Die grosse Menge desselben liess vermuthen, dass die Jodwasserstoffsäure spaltend auf das Dianilidotoluchinonanilid eingewirkt habe und wurde deshalb versucht, die aus dem jodwasserstoffsauren Salz abgeschiedene Base vollständig in das Dianilid umzuwandeln. Es entstand jedoch, selbst bei längerem Behandeln mit Jodwasserstoffsäure keine Spur desselben. Ammoniak schied aus der Lösung das Ausgangsproduct wieder aus. Dasselbe zeigte jetzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 167°.

Da die Verbindung sehr schwer verbrannte, so wurde die Analyse nach vorhergehendem längeren Trocknen der Substanz über Schwefelsäure, mit chromsaurem Blei ausgeführt und gefunden, dass in

I. 0,2230 gr. Substanz enthalten seien 0,6418 gr. Kohlensäure und 0,1204 gr. Wasser.

II. 0,1542 gr. Substanz liefern bei 11° Temperatur und 745 mm. Luftdruck 14,7 ccm. Stickstoff.

	I	II
C	78,51	—
H	5,90	—
N	—	11,26

Diese Zahlen stimmen ziemlich mit der Formel

$$C_{25}H_{21}N_3O,$$

welche verlangt:

C — 79,13%, H — 5,54%, N — 11,08%.

Man hat es also hier mit einem Toluchinontrianilid zu thun, in welchem ein Anilinrest an Stelle von O eingetreten ist:

$$C_6H \begin{cases} CH_3 \\ C_6H_5N \\ O \\ C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{cases}$$

Dasselbe bildet grosse, dunkelbraune, im durchfallenden Licht roth gefärbte Blätter mit bläulichem Schimmer, die bei 167° schmelzen, in Säuren, heissem Alkohol und heissem Eisessig leicht löslich, in Alkalien unlöslich sind.

Da das Dianilido-toluchinon-Anilid basische Eigenschaften besass, so wurde die Darstellung einiger Salze versucht, welche zugleich über die Grösse des Moleküls einigen Aufschluss geben konnten.

In erster Linie kommt hier das

salzsaure Platindoppelsalz

in Betracht. Um dasselbe zu erhalten, löst man das Dianilidotoluchinonanilid in concentrirter Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol.

Auch hier wurde das Dianilidotoluchinon abgeschieden. Hieraus geht hervor, dass die Jodwasserstoffsäure nicht reducirend gewirkt hat. Nach diesem Versuch kann jedoch noch nicht entschieden werden, ob hier ein mechanisches Gemenge oder eine, wenn auch lose, chemische Verbindung beider Körper vorliege.

Aus dem dunkelgefärbten Filtrat krystallisirte nach Zusatz von Platinchlorid das Doppelsalz in warzenförmigen harten Körnern oder in schwarzen, prismatischen Kryställchen mit starkem Metallglanz.

Die Analyse ergab, dass in 0,3461 gr. Salz 0,0575 gr. Platin enthalten sind.

Die Formel

$$\left(C_6H \begin{cases} CH_3 \\ C_6H_5N \\ O \\ C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{cases} \cdot HCl \right)_2 \cdot PtCl_4$$ verlangt 16,7% Pt

Gefunden wurde 16,6% Pt

Characteristisch für das Dianilido-toluchinon-Anilid ist auch das

bromwasserstoffsaure Salz.

Man erhält dasselbe, indem man zu 1 gr. der Base ca. 40 Tropfen Bromwasserstoffsäure setzt. Nach kurzem Erwärmen tritt dunkle Lösung ein und nach dem Erkalten scheiden sich aus dem Filtrat Kryställchen aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem sie ziemlich leicht löslich sind, dunkelgrüne, starken Metallglanz besitzende Nädelchen bilden. Auch hier blieb ein ungelöster Rückstand, der sich als Dianilid zu erkennen gab.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass das Salz in Alkohol gelöst und durch Ammoniak zerlegt wurde. Nach dem Abscheiden der Base trat auf Zusatz von Wasser zum Filtrat Trübung ein, welche nach dem Ansäuern mit Salpetersäure nicht verschwand. Das gefällte Bromsilber riss die fein vertheilte Substanz zu Boden und wurde daher nach dem Abfiltriren längere Zeit mit heissem Alkohol ausgewaschen.

0,3694 gr. Substanz ergaben alsdann 0,1520 gr. Bromsilber.

Berechnet für

$$C_6H \begin{cases} CH_3 \\ NC_6H_5 \\ O \\ (NHC_6H_5)_2 \end{cases} \cdot HBr$$ Gefunden

17,44% 17,48%

Das

jodwasserstoffsaure Salz

wurde auf gleiche Weise wie das bromwasserstoffsaure erhalten und bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, bräunliche, glänzende, harte Prismen.

Zur Analyse wurden 0,3253 gr. in wenig heissem Alkohol gelöst und auf gleiche Weise wie beim bromwasserstoffsauren Salz behandelt.

Aus der Mutterlauge wurde das Jod durch $AgNO_3$ aus gefälllt und 0,2503 gr. AgJ erhalten, was 41,59% Jod entspricht. Diese Zahl stimmt nicht für ein einfaches jodwasserstoffsaures Salz, dem bromwasserstoffsauren entsprechend, sondern es muss in diesem Falle ein Polyjodid von der Formel $(C_{25}H_{21}N_3O \cdot JH)_4 \cdot J_2$ vorliegen, welches 40% J. verlangt.

Das gefundene plus erklärt sich daraus, dass nach dem Abscheiden der Base durch Ammoniak die Mutterlauge, welche das Jodammonium enthielt, trotz mehrfachen Decantirens und Filtrirens trüb blieb. Dieselbe wurde erst klar, als das gefällte AgJ die fein vertheilte Substanz mit zu Boden riss.

Die aus den Mutterlaugen des Trianilids durch Wasser ausgeschiedenen Producte wurden in der Kälte mit einer zur Lösung nicht ganz hinreichenden Menge Alkohol ausgezogen. Dann wurde mit Thierkohle gekocht und aus dem heissen Filtrat durch heisses Wasser eine Menge harziger Producte gefällt. Nach dem Erkalten schieden sich rothe Krystallnadeln aus. Diese wurden mit verdünntem Alkohol behandelt und aus der Lösung durch Wasser ausgefällt. Aus Alkohol und Wasser erhielt ich dann rothe Blättchen, die sich durch ihren Schmelzpunkt 145° als Anilido-toluchinon zu erkennen gaben.

Spaltung des Dianilido-toluchinon-Anilids.

Während bei dem Uebergange vom Dianilidotoluchinon zum Dioxytoluchinon nur ein Zwischenproduct entstand, waren beim Dianilido-toluchino-Anilid mehrere zu erwarten, deren Darstellung denn auch gelang.

Um eine Spaltung herbeizuführen, behandelt man am Besten ½ gr. des Trianilids mit 2 gr. concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von 5—7 gr. absolutem Alkohol. Nach ca. ¼stündigem Digeriren im Wasserbade entsteht eine prachtvoll dunkelblaue Lösung, aus welcher sich nach Zusatz von Wasser eine grüne Verbindung ausscheidet, welche abfiltrirt wird. Auf Zusatz einer genügenden Menge Ammoniak zum Filtrat fällt eine rothe Verbindung aus, welche sich nach einiger Zeit zusammenballt. Nach längerem Stehen des Filtrats wurde dann noch die allmähliche Ausscheidung einer blauen Verbindung beobachtet, die sich als Anilido-oxytoluchinon zu erkennen gab, herrührend von dem bei der Darstellung des Trianilids zugleich entstandenen Dianilid.

Bei der Behandlung mit sehr verdünnter Kalilauge in der Wärme lässt sich das grüne Product weiter in eine blaue Verbindung und schliesslich in Dioxytoluchinon überführen.

Ich wende mich zunächst zur Characterisirung der rothen Verbindung.

Dieselbe krystallisirt leicht aus Alkohol, besser noch aus Alkohol und Wasser in rothen, seidenglänzenden Nadeln, welche den Schmelzpunkt 115° zeigen. Sie ist eine ziemlich starke Base, löst sich in verdünnten Säuren mit blauer, in concentrirten mit grüner Farbe und wird daraus durch Ammoniak unverändert wieder abgeschieden.

Zu den folgenden Analysen wurden Producte von verschiedenen Darstellungen verwandt, die mehrmals umkrystallisirt und über Schwefelsäure längere Zeit getrocknet waren. Mit gepulvertem Kupferoxyd ausgeführt, lieferten dieselben folgende Resultate:

I. 0,1805 gr. Substanz ergaben 0,1027 gr. Wasser und 0,4931 gr. Kohlensäure.

II. 0,2225 gr. Substanz ergaben 0,1272 gr. Wasser und 0,6144 gr. Kohlensäure.

III. 0,2319 gr. Substanz ergaben 0,1278 gr. Wasser und 0,6411 gr. Kohlensäure.

IV. 0,1893 gr. Substanz ergaben 0,1130 gr. Wasser und 0,5263 gr. Kohlensäure.

V. 0,1805 gr. Substanz ergaben bei 10° Temperatur und 754,5 mm. Luftdruck 13,1 ccm. Stickstoff.

VI. 0,2152 gr. Substanz ergaben bei 11° Temperatur und 756,05 mm. Luftdruck 15,2 ccm. Stickstoff.

	I	II	III	IV	V	VI
C	74,50	75,21	75,39	75,82	—	—
H	6,32	6,35	6,17	6,63	—	—
N	—	—	—	—	8,71	8,47

Zur Analyse IV wurde Substanz verwandt, die, aus dem jodwasserstoffsauren Salz abgeschieden, nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet war.

Auffallend bei diesen Analysen ist der hohe Wasserstoffgehalt im Gegensatz zum Ausgangsproduct:

Spaltungspr.:	Trianilid
C 75,6%	79,13%
H 6,3%	5,54%
N 8,4%	11,08%

Nach diesen Zahlen gelangt man zu der Formel

$$C_{21}H_{20}N_2O_2$$

Diese verlangt:

C — 75,90%
H — 6,02%
N — 8,43%

Einerseits um zu weiteren Aufschlüssen über den Character der Verbindung zu gelangen, andererseits um die Grösse des Molcküls in derselben feststellen zu können, war die Darstellung einiger Salze, besonders eines halogenwasserstoffsauren und des Platindoppelsalzes von grosser Wichtigkeit.

Zuerst wurde die Darstellung des

jodwasserstoffsauren Salzes

versucht. Es entsteht dasselbe direct durch Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf die Base. Mach Zusatz von wenig Alkohol geht es in Lösung und krystallisirt nach dem Filtriren in indigblauen, metallisch glänzenden Blättchen, welche leicht in Alkohol, wenig in Wasser löslich sind.

Zur Darstellung des

bromwasserstoffsauren Salzes

wurde eine alkoholische Lösung der Base mit Bromwasserstoffsäure behandelt, worauf eine intensiv blaue Färbung eintrat. Nach längerem Stehen schieden sich aus der mit Wasser verdünnten Lösung glänzende, stahlblaue rhombische Täfelchen aus.

Das salzsaure Salz

ist schwerer zugänglich. Es wurde durch kurzes Erwärmen der Base mit concentrirter Salzsäure und etwas Alkohol gewonnen und bildet kleine, im Wasser leicht lösliche blaue Nadeln.

Das salzsaure Platindoppelsalz

erhält man, wenn man zur alkoholischen Lösung der Base etwas conc. Salzsäure und Platinchlorid setzt, in blauen, glänzenden Kryställchen. Es ist sehr beständig und wurde, mit Alkohol gut ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, zur Analyse verwandt. Diese ergab, dass

I. in 0,1715 gr. Substanz enthalten waren 0,0311 gr. Platin.

II. Aus 0,2581 gr. Substanz wurden erhalten 0,0469 gr. Platin.

	I	II
Pt	18,13%	18,17%

Die angewendete Substanz stammte von zwei Darstellungen. Nach der Formel

$$(C_{12}H_{20}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$$

hätten 18,30% Pt gefunden werden müssen.

Ferner wurden dargestellt:

das salpetersaure Salz.

Man erhält es bei der Behandlung der Base mit verdünnter Salpetersäure. Auf Zusatz von Alkohol tritt tiefblaue Lösung ein, aus welcher man das Salz nach dem Verdünnen mit etwas Wasser in grossen stahlblauen Blättern erhält, die den jodwasserstoffsauren sehr ähnlich sind, sich aber vor diesen durch lebhafteren Glanz auszeichnen.

Das schwefelsaure Salz

krystallisirt allmählich aus seiner schwefelsauren Lösung in kleinen harten Krystallen mit röthlichem Schimmer, die sich sehr leicht in Alkohol, schwer in Wasser lösen.

Das arsensaure und phosphorsaure Salz

sind in Alkohol sehr leicht löslich und bilden kleine Kryställchen, welche sich ziemlich leicht mit intensiv blauer bis blauvioletter Farbe in Wasser lösen.

Von organischen Salzen wurden folgende dargestellt:

Das pikrinsaure Salz.

Zur ziemlich concentrirten Lösung des Base, setzt man eine ebensolche von Pikrinsäure. Es tritt sofort die characteristische blaue Färbung ein, ohne dass sich, selbst nach längerem Stehen, die gewünschte Verbindung ausscheidet. Auf Zusatz von Wasser geschah dies nach längerer Zeit. Aus Benzol und Benzin wurde sie dann in blauen Kryställchen erhalten, die äusserlich nur durch ihre etwas hellere Farbe vom Platindoppelsalz zu unterscheiden waren.

Das essigsaure Salz

scheidet sich nach Zusatz von sehr wenig Wasser zur alkoholischen Lösung in blauen Blättchen aus, die sich in derselben nach und nach zersetzen.

Das oxalsaure Salz

ist dem salzsauren sehr ähnlich und wurde auch wie dieses erhalten. Es bildet tiefblaue Nädelchen, die sich wie jene leicht in Wasser lösen.

Alle diese Salze theilen die Eigenschaft, durch viel Wasser in ihre Componenten zerlegt zu werden.

Für die rothe Verbindung wurde die Formel $C_{21}H_{20}N_2O_2$ aufgestellt. Man könnte dieselbe demnach als ein Anilido-oxytoluchinon-Anilid auffassen, in welchem der Wasserstoff der Gruppe OH durch C_2H_5 ersetzt ist, ein Process, der sich auf Rechnung der bei der Darstellung sich bildenden Aetherschwefelsäure stellen liesse. Die Base wäre demnach als

Anilido-aethoxytoluchinon-Anilid

$$C_6H \begin{cases} CH_3 \\ NC_6H_5 \\ O \\ NHC_6H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

zu bezeichnen.

Für die Richtigkeit einer solchen Annahme spricht zunächst schon das gänzliche Zurücktreten der sauren und das Hervortreten der basischen Eigenschaften; ersteres bedingt durch die Gruppe OC_2H_5 statt OH, letzteres durch den Anilinrest NC_6H_5. Ferner dürften dafür vielleicht in etwa die Analysen des erwähnten Platindoppelsalzes sprechen, für welches

berechnet wurden — 18,30% Pt
gefunden wurden — 18,17% Pt.

Zur weiteren Bestätigung der oben ausgesprochenen Ansicht standen mir noch folgende Wege zur Verfügung:

1. Durch Anwendung verschiedener Alkohole bei der Spaltung des Dianilido-toluchinon-Anilids musste ich zu verschiedenen Producten gelangen.

2. Bei der Spaltung des Dianilido-toluchinon-Anilids durch alkoholische Kalilauge durfte die Base nicht entstehen, da selbiges nicht aetherificirend wirkt.

3. Die Base musste sich in Anilido-Oxytoluchinon-Anilid überführen lassen.

3. Im Falle, dass letzteres ein Silbersalz bildete, konnte mit Jodaethyl die Base vielleicht wieder erhalten werden.

Zur Feststellung des ersten Punktes wurde unter stricter Befolgung der oben gegebenen Bedingungen das Dianilido-toluchinon-Anilid mit Methylalkohol und Schwefelsäure behandelt. Wiederum trat die blau-violette Lösung ein, diesmal jedoch dunkler wie bei Anwendung des Aethylalkohols. Nach Zusatz von Ammoniak fiel eine rothe Verbindung aus, die sich nicht so leicht wie die beschriebene in Alkohol löste und

aus diesem in feinen, braunrothen Nadeln krystallisirte, die bei 131° schmolzen, also 16° höher wie die Aethoxyverbindung.

Die Verbrennung der mit Kupferoxyd gemischten und über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab Folgendes:

I. 0,1611 gr. Substanz lieferten 0,0834 gr. Wasser.

II. 0,2066 gr. Substanz lieferten 0,1129 gr. Wasser und 0,5728 gr. Kohlensäure.

III. 0,1875 gr. Substanz lieferten 0,1017 gr. Wasser und 0,5178 gr. Kohlensäure.

	I.	II.	III.
C	—	75,75	75,31
H	5,71	6,07	6,02
N	—	—	—

Diese Zahlen müssten dem Anilido-methoxytoluchinon-Anilid von der Formel

$$C_6H \begin{cases} CH_3 \\ NC_6H_5 \\ O \\ NHC_6H_5 \\ OCH_3 \end{cases}$$

entsprechen. Für diese berechnet sich: C — 75,77%, H — 5,66%.

Auch hier wurden die für die Aethoxyverbindung characteristischen Salze in derselben Weise dargestellt.

Das jodwasserstoffsaure Salz

bildet stark glänzende, schwarze Blättchen, die in kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem leicht löslich sind.

Das salpetersaure Salz

krystallisirt nach längerem Stehen der mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung in mattblauen, grossen Tafeln, die sich von dem Salz der Aethylverbindung durch leichte Löslichkeit auszeichnen.

Das salzsaure Platindoppelsalz

wurde dem der Aethylverbindung analog erhalten und ist äusserlich von diesem nicht zu unterscheiden.

Bei der Gewinnung des Anilidoisobutoxytoluchinonanilids mussten folgende Bedingungen inne gehalten werden: ½ gr. Dianilido-toluchinon-Anilid wurde mit 1½—2 gr. concentrirter Schwefelsäure und 10 gr. Isobutylalkohol kurze Zeit in der Wärme behandelt. Die eingetretene Lösung wurde mit Wasser versetzt und weiter auf die angegebene Weise behandelt. Was die Ausbeute betrifft, so erhielt ich aus 4 gr. des Ausgangsproducts nur 0,2 gr. der reinen neuen Verbindung.

Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in kleinen, rothen Nadeln, die bei 117° schmelzen und schliesst sich in ihren Eigenschaften der Methyl- und Aethylverbindung an.

Die Analyse zeigte, dass 0,1903 gr. Substanz lieferten 0,1150 gr. Wasser und 0,5348 gr. Kohlensäure, welches entspricht:

C — 76,59%, H — 6,71%.

Die Formel

$$C_6H \begin{cases} CH_3 \\ NC_6H_5 \\ O \\ NHC_6H_5 \\ OC_4H_9 \end{cases}$$

verlangt C — 76,66%, H — 6,66%.

Hiernach war vorauszusehen, dass die Ausbeute bei der Behandlung mit Amylalkohol noch geringer sein würde, und dem war in der That so. Die Reaction unter Wärmezufuhr führte zu keinem Resultate, da Verharzung und weitergehende Spaltung eintrat. In der Kälte dagegen ging die Reaction allmählich im Laufe einiger Stunden vor sich. Da sich der Amylalkohol in Wasser nicht löst, so musste die Base durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure gewonnen werden. Diese aber wirkte zerlegend ein und so wurden nach dem Ausfällen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Alkohol nur einige rothe, sammetglänzende Nädelchen erhalten.

Obgleich durch diese Versuche die oben ausgesprochene Ansicht von dem Vorliegen einer aetherartigen Verbindung schon ziemlich sicher gestellt war, wurde doch die Ausführung des unter 2. angegebenen Versuchs nicht unterlassen.

½ gr. Dianilido-toluchinon-Anilid wurde mit 5—7 gr. Aethylalkohol und 2 gr. Kalilauge (1 : 2) ca. eine halbe Stunde im Wasserbade erwärmt. Es entstand ein rothes Product, welches sich in Alkalilauge löste und daraus durch Säure wieder abgeschieden wurde. Aetherificirung hatte also nicht stattgefunden.

Ebenso wurde der 3. Punkt einer Prüfung unterworfen:

Irgend eines der rothen Spaltungproducte z. B. das Anilido-aethoxytoluchinon-Anilid wurde mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Alkohol und einigen Tropfen Kalilauge (1 : 2) versetzt. Nach einem Erwärmen von 3—5 Minuten im Wasserbade trat eine geringe Farbenänderung ein, ohne dass vollständige Lösung eingetreten wäre. Durch Säure wurde dann eine grüne Verbindung ausgeschieden. In ihrem ganzen Verhalten schloss sich dieselbe an jene grüne Verbindung an,

die schon bei der Spaltung des Dianilido-toluchinon-Anilids erwähnt wurde und sich, wie erwartet, als Anilido-oxy-toluchinon-Anilid:

$$C_6H \begin{cases} CH_3 \\ NC_6H_5 \\ O \\ NHC_6H_5 \\ OH \end{cases}$$ zu erkennen gab.

Dieses möge daher zunächst in Folgendem näher behandelt werden und wird bei der Beschreibung der Salze auch der 4. der oben angegebenen Punkte seine Erledigung finden.

Die grüne Verbindung

ist leicht in Eisessig, wenig in Alkohol löslich und wird daraus durch Wasser in Form eines grünen Niederschlages gefällt. Aus verdünnter, heisser Essigsäure krystallisirt sie in bräunlichen Nadeln, welche sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen, zersetzen. Sie besitzt saure Eigenschaften, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe auf und wird durch Wasser unverändert wieder abgeschieden.

Die aus Eisessig erhaltenen Krystalle wurden mit Alkohol ausgekocht, über Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet und dann ihre Verbrennung mit Kupferoxyd ausgeführt:

I. 0,1869 gr. Substanz ergaben 0,5086 gr. Kohlensäure und 0,0941 gr. Wasser.

II. 0,1593 gr. Substanz ergaben 0,4345 gr. Kohlensäure und 0,0805 gr. Wasser.

III. 0,3600 gr. Substanz lieferten bei 10° Temperatur und 741,5 mm. Luftdruck 27,5 ccm. Stickstoff.

IV. 0,2978 gr. Substanz lieferten bei 10° Temperatur und 743,5 mm. Luftdruck 22,4 ccm. Stickstoff.

	I	II	III	IV
C	74,21	74,38	—	—
H	5,58	5,61	—	—
N	—	—	9,01	8,85

Diese Zahlen stimmen annähernd für ein Anilido-oxy-toluchinon-Anilid:

$$C_6H \begin{cases} CH_3 \\ NC_6H_5 \\ O \\ NHC_6H_5 \\ OH \end{cases}$$ welches verlangt: C — 75, 00%, H — 5,22%, N — 9,2%.

Hierbei ist zu bemerken, dass die Fähigkeit des Körpers, zu krystallisiren, sehr gering ist und derselbe kaum ganz rein erhalten werden kann.

Neben stärkeren sauren Eigenschaften, bedingt durch die Hydroxylgruppe, musste die Verbindung, da sie die Gruppe C_6H_5N enthielt, auch noch, wenn auch sehr schwachen, basischen Character an sich tragen. Dieses ist auch der Fall, insofern sich dieselbe in concentrirter wässeriger Salzsäure löst.

Es wurden folgende Salze dargestellt:

Das Kaliumsalz.

Es wird erhalten, wenn man die grüne Verbindung unter Zusatz von Alkohol mit Kalilauge in der Wärme behandelt, wobei Lösung eintritt. Sobald der Alkohol verdunstet ist, scheiden sich aus der Lösung verfilzte, gelbe, seidenglänzende Nadeln aus, die sich in heissem Wasser lösen und sich in feuchter kohlensäurehaltiger Luft zersetzen.

Das Natriumsalz

wird auf gleiche Weise dargestellt: jedoch scheiden sich die kleinen, braunen, ebenfalls in Wasser löslichen Nädelchen nicht so schnell aus, wie beim vorigen, theilen aber mit diesen die leichte Zersetzlichkeit.

Aus den wässerigen Lösungen dieser lassen sich leicht durch doppelte Umsetzung die übrigen Metallsalze erhalten. Sie bilden mehr oder weniger grüne, flockige Niederschläge, die nicht krystallisirt erhalten werden konnten und kein Interesse bieten. Salpetersaures Silber wird nicht reducirt, sondern ein

Silbersalz

erhalten. Da ich mit Hülfe desselben zu einer der obigen aetherartigen Verbindungen kommen zu können glaubte, so stellte ich mir eine grössere Quantität desselben in der Weise dar, dass ich das Anilido-oxytoluchinon-Anilid mit der berechneten Menge Natriumaethylat und salpetersaurem Silber behandelte, wobei theilweise Reduction desselben eintrat. Das Salz selbst bildete eine schwarze, amorphe Masse, die nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Nach sorgfältigem Trocknen behandelte ich dieselbe acht Tage lang in der Kälte mit Jodaethyl. Nach dem Abdestilliren desselben wurde der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und mit Wasser versetzt. Es machte sich äusserst stark der Geruch nach Cyanphenyl bemerkbar, wie er schon oft bei verschiedenen Reactionen von Chinonaminen beobachtet wurde, und es schied sich eine harzige Masse aus, welche sich zum

grössten Theile in Alkohol mit rother Farbe löste, woraus aber keine einheitliche Verbindung erhalten werden konnte.

Obwohl dieser Versuch ein negatives Resultat geliefert hat, dürfte doch wohl kaum, da die bereits abgehandelten drei Punkte zu schwer in die Wagschale fallen, anzuzweifeln sein, dass die in Rede stehenden Verbindungen wirklich aetherartige Derivate des Anilido-oxytoluchinon-Anilids sind.

Versuche, in einer Operation aus dem Dianilido-toluchinon-Anilid durch alkoholische Schwefelsäure alle drei Anilinreste zu entfernen, waren ohne Erfolg und wurde daher versucht durch weitere

Spaltung des Anilido-oxytoluchinon-Anilids

zum Dioxytoluchinon zu gelangen. Dieselbe gelang und wurde dabei noch ein characteristisches Zwischenproduct aufgefangen. Die Bedingungen hierfür sind folgende:

Erwärmt man das Anilido-oxytoluchinon-Anilid ca. $^1/_4$ Stunde im Wasserbade mit sehr verdünnter Kalilauge ohne Zusatz von Alkohol, so bildet sich eine rosenrothe Lösung, aus welcher Salzsäure in grosser Menge eine blaue Verbindung ausfällt. Dieselbe krystallisirte aus Eisessig in blauen Nadeln, die sich bei 250° zersetzten. Das characteristische Natrium- und Kaliumsalz stellten ausser Zweifel, dass das erhaltene Product mit dem durch Spaltung des Dianilido-toluchinons erhaltenen Anilido-oxytoluchinon identisch ist. An dieser Stelle möge auch noch nachträglich erwähnt werden, dass eine Alkyl-Acetyl- oder Benzoylverbindung nicht erhalten werden konnten.

Die Beziehungen des grünen und blauen Productes werden durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$C_6H\begin{cases} CH_3 \\ C_6H_5N \\ O \\ NHC_6H_5 \\ OH \end{cases} \text{(grün)} \qquad C_6H\begin{cases} CH_3 \\ O \\ O \\ NHC_6H_5 \\ OH \end{cases} \text{(blau)}$$

Anilido-oxytoluchinon-Anilid. Anilido-oxytoluchinon.

Die schwach saure Mutterlauge war sehr leicht mit Aether auszuschütteln. Dieser hinterliess nach dem Abdunsten eine gelbe Masse, die ziemlich leicht in gelben Blättchen sublimirte, wie ich sie schon früher bei der Spaltung des Dianilido-toluchinons erhalten hatte.

Um vom Anilido-oxytoluchinon-Anilid direct zum

Dioxytoluchinon

zu gelangen, bediente ich mich des folgenden Verfahrens:

½ gr. des Anilido-oxytoluchinon-Anilids wurde im Wasserbade mit ca. 250—300 gr. Wasser und 30—40 Tropfen Kalilauge (1:2) behandelt, bis die rosenrothe Färbung eintrat. Nach etwa ¼ Stunde geht dieselbe in eine etwas hellere Nüance über. In diesem Augenblick wird die Operation unterbrochen und die Lösung schwach sauer gemacht, wobei noch ein geringer Niederschlag fallen muss. Erscheint derselbe nicht, so ist die Reaction in den meisten Fällen zu weit gegangen. Das gelbe bis gelbrothe Filtrat wird vier bis fünf Mal mit Aether ausgezogen. Derselbe hinterlässt nach dem Abdestilliren eine gelbe, krystallinische Masse, die leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Wasser löslich ist, aus diesen aber nur schwer krystallisirt. Mit Alkalien gibt sie die den Oxychinonen characteristische weinrothe Färbung, wird aber aus einer solchen Lösung durch Säure nicht gefällt. Da die Verbindung grosses Sublimationsvermögen zeigte, so war es leicht, sie in der Wärme durch Sublimation (am besten in einem Tiegel) rein zu erhalten. Sie bildet breite, goldgelbe Blättchen von eigenthümlichem Geruch, die bei 177° schmolzen.

Von der auf diese Weise gereinigten Substanz wurden folgende Analysen ausgeführt:

I. 0,1624 gr. Substanz lieferten 0,3254 gr. Kohlensäure und 0,0618 gr. Wasser.

II. 0,1262 gr. Substanz geben 0,2500 gr. Kohlensäure und 0,0492 gr. Wasser.

	I	II
C —	54,60	54,2
H —	4,29	4,4

Diese Zahlen stimmen für ein Dioxytoluchinon

$$C_6H \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ O_2 \\ (OH)_2 \end{matrix} \right. ,$$

welches verlangt:

C — 54,54 %
H — 3,89 %

Von den Salzen derselben hat nur das

Calciumsalz

einige Bedeutung, da es in kleinen dunkeln Nadeln krystallisirt, wenn man zur wässerigen Lösung Chorcalcium setzt.

Unlöslich und amorph sind das schmutzig graubraune Bariumsalz und das saftgrüne Kupfersalz.

Salpetersaures Silber wird durch Dioxytoluchinon reducirt.

Eine Acetyl- oder Benzoylverbindung konnte nicht erhalten werden.

Anilin und Benzochinon.

Schon vor 20 Jahren hat A. W. Hofmann die Einwirkung von Anilin auf Benzochinon studirt, ohne indess weitere Derivate als das Dianilidobenzochinon zu erhalten. In den letzten Semestern nahm im hiesigen chemischen Institute Hebebrand diese Untersuchungen wieder auf, ohne dass dieselben von grösserem Erfolg gekrönt gewesen wären. Er konnte das Benzochinondianilid allerdings in die Nitro- und Nitrosoverbindung überführen, dasselbe aber nicht spalten zu Oxyanilido- und Dioxychinon. Es ist daher von besonderem Interesse, dass man auch bei dem Benzochinon unter geeigneter Behandlung zu einem Trianilid gelangt, welches dann in ähnlicher Weise zersetzt werden kann, wie das correspondirende Toluchinonderivat. Man erhält dasselbe bei der

Einwirkung von Anilin auf Benzochinon[1] in essigsaurer Lösung.

Bei dieser Reaction, zu welcher man auch ein Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Essigsäure anwenden kann, entstehen zwei Körper, von denen der eine in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, der andere dagegen ziemlich leicht löslich ist. Ersterer ist durch seine Unlöslichkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien leicht als Dianilido-benzochinon erkannt, während letzterer der Trianilidoverbindung des Toluchinons entspricht. Ein Monanilid konnte hier nicht isolirt werden.

Da die Löslichkeitsverhältnisse der beiden erhaltenen Verbindungen so sehr verschieden sind, verfährt man, um beide nach Möglichkeit sogleich von einander getrennt zu erhalten, am besten folgendermassen:

Man löst 10 gr. Benzochinon in 200 gr. Eisessig resp. einem Gemisch desselben mit Alkohol auf und digerirt nach Zusatz von 18 gr. Anilin kurze Zeit auf dem Wasserbade, worauf die erste Krystallisation schnell abfiltrirt wird. Aus

---

[1]) Das Benzochinon wurde nach der Vorschrift von Nietzki (Berl Ber. 1877 p. 1934, 2005) durch Oxydation von Anilin mit Kaliumbrichomat und Schwefelsäure dargestellt, — eine Vorschrift, welche von Hebebrand dahin modificirt ist, dass man statt 30 Theile Wasser deren 50 auf 1 Theil Anilin anwendet und nach beendeter Oxydation das Chinon aus der filtrirten Flüssigkeit schnell mit Aether auszieht.

der dunkelbraunroth gefärbten Mutterlauge scheidet sich dann die gewünschte Verbindung ziemlich rein ab.

Dieselbe ist in heissem Alkohol und heissem Eisessig leicht löslich und krystallisirt aus beiden in braunen Nadeln, die bei 202—203° schmelzen, sich in conc. Schwefelsäure mit blutrother Farbe lösen und schwach basische Eigenschaften besitzen.

Die Analysen der verschiedene Mal abwechselnd aus Eisessig und aus Alkohol krystallisirten, längere Zeit über Schwefelsäure und Aetzkali getrockneten, schwer verbrennlichen Substanz lieferten folgende Resultate:

I. 0,2296 gr. Substanz ergaben 0,114 gr. Wasser und 0,6546 gr. Kohlensäure.

II. 0,2210 gr. Substanz ergaben 0,1105 gr. Wasser und 0,6322 gr. Kohlensäure.

III. 0,2272 gr. Substanz liefern bei 11° Temperatur und 756 mm. Luftdruck 21,2 ccm. Stickstoff.

	I	II	III
C	77,75	78,01	—
H	5,50	5,55	—
N	—	—	11,24

Die Verbrennung I wurde mit Kupferoxyd, Verbrennung II mit chromsaurem Blei ausgeführt.

Für $C_6H_2 \begin{cases} NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \\ O \\ NC_6H_5 \end{cases}$ berechnet sich

C — 78,89 %, H — 5,20 %, N —11,50 %.

Die Salze der vorliegenden Base sind nur sehr schwer zugänglich und nicht characteristisch. Das

jodwasserstoffsaure Salz

bildet eine krystallinisch filzige grauschwarze Masse, welche entsteht, wenn man die alkoholische Lösung des Dianilidobenzochinon-Anilids in der Wärme kurze Zeit mit Jodwasserstoffsäure behandelt und nach Zusatz von etwas Wasser den Alkohol allmählich verdunsten lässt.

Noch weniger konnte wegen seiner ausserordentlichen Löslichkeit ein bromwasserstoffsaures Salz isolirt werden.

Wie zu erwarten war, verlief die

Spaltung des Dianilido-benzochinon-Anilids

genau so wie die des correspondirenden Toluchinonderivates. Um dieselbe herbeizuführen, verfährt man am besten auf folgende Weise:

Man behandelt ½ gr. der Trianilidoverbindung mit 5 gr. absolutem Alkohol und 2 gr. concentrirter Schwefelsäure. In einer Operation gleich grössere Mengen in Arbeit zu nehmen, ist nicht rathsam, da gerade bei der Anwendung des Aethylalhokols leicht Verharzung eintritt. Nachdem man einige Zeit im Wasserbade erwärmt hat, tritt eine veilchenblaue, im durchfallenden Licht dunkelrothe Lösung ein, in welcher, wenn das Ausgangsmaterial durch Umkrystallisiren zuvor nicht gereinigt war, etwa noch vorhandenes Dianilid suspendirt bleibt. Nach dem Verdünnen mit Wasser fallen missfarbige weitere Zersetzungsproducte aus und aus dem Filtrat scheidet sich auf Zusatz einer genügenden Menge Ammoniak nach längerer Zeit die Base in rothen Nadeln ab.

Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielt ich die Verbindung das eine Mal in grossen, harten, carminrothen Prismen, ein anderes Mal, als sie aus dem salzsauren Salz durch Ammoniak als amorpher Niederschlag gewonnen war, wiederum aus verdünntem Alkohol in zinnoberrothen Blättchen. Sie schmilzt bei 134°, löst sich in concentrirten Säuren mit dunkelgrüner, in verdünntem mit blauer Farbe auf.

Das Resultat der Analysen der auf oben angegebene Weise gereinigten Substanz ist folgendes:

I. 0,1801 gr. Substanz ergaben 0,0977 gr. Wasser und 0,4985 gr. Kohlensäure.

II. 0,1895 gr. Substanz lieferten bei 10° Temperatur und 736 mm. Luftdruck 14,6 ccm. Stickstoff.

Für die Formel $C_6H_2 \begin{cases} NC_6H_5 \\ O \\ NHC_6H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$ wurde

	berechnet:	gefunden: I	II
C	75,49 %	75,40	—
H	5,66 %	6,09	—
N	8,80 %	—	9,02.

Die Salze dieses Anilido-aethoxybenzochinon-Anilids sind durchweg sehr leicht löslich, mehr oder weniger blau gefärbt und wurden durch Verdunsten der Lösungen auf Uhrschälchen in mikroskopischen Kryställchen erhalten, wobei oftmals, besonders beim salpetersauren Salz sehr starke Verharzung eintrat.

Wendet man zur Spaltung unter den oben gegebenen Bedingungen Methylalkohol an, so entsteht eine tiefblaue im auffallenden Licht kupferrothe Lösung, aus der durch Ammoniak das

Anilidō-methoxybenzochinon-Anilid

in grossen rothen Flocken amorph abgeschieden wird. Dieselben krystallisiren aus verdünntem Alkohol in grossen braunrothen, im durchfallenden Licht braunen Blättchen, die bei 188—189° schmelzen und mit Säuren die erwähnten characteristischen Färbungen zeigen.

Die Darstellung von Salzen gelang nur sehr schwer mit Ausnahme des

pikrinsauren Salzes.

Um dasselbe zu erhalten, setzt man zur Base eine zur Lösung nicht hinreichende Menge heissen Alkohol und eine concentrirte alkoholische Lösung von Pikrinsäure; es tritt sofort eine intensive Blaufärbung ein, und aus der Lösung wird nach längerem Stehen das Salz in grosser Menge in braunvioletten, glänzenden Kryställchen erhalten, die leicht von Alkohol und von Benzol aufgenommen werden. Auf Zusatz von Benzin zur letzteren Lösung erhält man dunkelbraune, glänzende, sternförmig gruppirte Nädelchen, die bei 188° schmelzen.

Das salzsaure Platindoppelsalz

ist in Alkohol sehr leicht löslich und scheidet sich aus einer solchen Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser allmählich in kleinen dunklen, glänzenden Blättchen ab.

Das Anilido-isobutoxybenzochinon-Anilid

wird unter folgenden Bedingungen erhalten:

Man erwärmt ½ gr. Dianilidobenzochinonanilid mit 10—12 gr. Isobutylalkohol und 2 gr. concentrirter Schwefelsäure sehr kurze Zeit im Wasserbade und lässt dann einige Stunden lang stehen. Wasser fällt aus der entstandenen blauen Lösung harzige Producte und aus dem Filtrat scheidet Ammoniaks in geringer Menge eine verharzte, rothe Verbindung ab, welche aus verdünntem Alkohol in langen, feinen Nädelchen krystalisirte, denen trotz der Behandlung mit Thierkohle noch einige Harzpartikelchen anhafteten. Dieselben schmolzen bei 138°.

Spaltung der aetherartigen Verbindungen.

Die Verseifung der erhaltenen aetherartigen Producte führte natürlich bei allen zum

Anilido-oxybenzochinon-Anilid.

Man verwendet zu derselben am besten die Methoxyverbindung, da diese am leichtesten und in grosser Menge zugänglich ist.

Fügt man zu derselben eine zur Lösung nicht hinreichende Menge Alkohol und einige Tropfen Kalilauge, so tritt eine geringe Farbenänderung ein und nach einem 3—5 Minuten langen Erwärmen im Wasserbade fällt aus der jetzt eingetretenen Lösung durch Säuren ein schmutzig grüner Niederschlag. Schön krystallinisch ist derselbe, wenn man zu der Lösung des gebildeten Kalisalzes tropfenweise Eisessig setzt, bis der entstehende Niederschlag sich eben löst. Nach dem Erkalten scheiden sich in grosser Menge metallisch glänzende Schüppchen aus, deren Strichpulver grün ist und welche sich zersetzen ohne zu schmelzen. Sie lösen sich in viel heissem Alkohol mit rother Farbe und grünlichem Schimmer. In kaltem Eisessig sind sie sehr leicht löslich und werden aus beiden Lösungsmitteln durch Wasser wieder krystallinisch abgeschieden.

Auf diese Weise und vermittelst des Kalisalzes gereinigt, wurden sie, über Schwefelsäure getrocknet, zur Analyse verwendet. Nach dieser geben:

0,1909 gr. Substanz 0,0889 gr. Wasser und 0,5163 gr. Kohlensäure.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{18}H_{14}N_2O_2$
C 73,75 %	74,4 %
H 5,17 %	4,83 %

Hierzu sei erwähnt, dass sich die Verbindung als schwer verbrennlich erwies.

Zur Characterisirung des Anilidooxybenzochinonanilids wurde die Darstellung einiger Salze versucht.

Suspendirt man dasselbe unter Zusatz einiger Tropfen Natriumcarbonat in Alkohol, so entsteht beim Erwärmen eine dunkelbraun rothe Lösung, aus welcher sich nach dem Verdunsten des Alkohols das

Natriumsalz

in gelbbraunen Nädelchen, welche zu Büscheln gruppirt sind, ausscheidet. Dieselben sind in Wasser löslich.

Das Kaliumsalz

entsteht auf gleiche Weise wie das vorige, ist noch leichter wie dieses in Alkohol löslich und krystallisirt in braungelben, verfilzten, seidenglänzenden Nädelchen, die sich in warmem Wasser mit rother Farbe lösen.

Beide Salze theilen die Eigenschaft, sich an feuchter, kohlensäurehaltiger Luft zu zersetzen.

Das Silbersalz

bildet einen schmutzig grünen Niederschlag, der nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Obiger Analyse noch weitere hinzuzufügen zur Bestätigung, dass in der grünen Verbindung das Anilido-oxybenzochinon-Anilid vorliegt, macht unter Anderem noch der Umstand überflüssig, dass sich dasselbe leicht in

Anilido-oxybenzochinon

überführen lässt.

Um diese Umwandlung herbeizuführen, verfährt man auf dieselbe Weise, wie bei dem correspondirenden Toluchinonderivat.

Das Anilidooxybenzochinanilid wird in sehr viel Wasser suspendirt und mit 30—40 Tropfen Kalilauge eine Zeit lang auf dem Wasserbade digerirt, bis die anfangs dunkelrothe Lösung merklich heller geworden ist. Dann versetzt man mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction, wobei eine blaue Verbindung schön krystallinisch ausfällt. Dieselbe ist in kaltem Alkohol schwer löslich, wird dagegeu von heissem Alkohol und heisser Essigsäure leicht aufgenommen. Aus diesen (rothen) Lösungen krystallisirt sie aber nur sehr schwer. In Aether ist sie ebenfalls ziemlich leicht löslich. Bei einer Temperatur über 200° zersetzt sie sich ohne zu schmelzen, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe auf und wird durch Wasser unverändert wieder ausgefällt.

Eine Analyse der durch das Kalisalz gereinigten, gut getrockneten Substanz ergab, dass

0,1305 gr. derselben 0,3197 gr. Kohlensäure und 0,529 gr. Wasser liefern.

	Berechnet:	Gefunden:
für $C_6H_2\begin{cases}O_2\\NHC_6H_5\\OH\end{cases}$		
C	66,97 %	66,82 %
H	4,18 %	4,50 %

Nach diesem Ergebniss dürften weitere Analysen überflüssig sein.

Das Natriumsalz

dieses Anilido-oxybenzochinons krystallisirt aus der sehr concentrirten Lösung in Natriumcarbonat in kleinen, bräunlich gelben Nädelchen, die sich leicht in Wasser lösen.

Das Kaliumsalz

bildet eine gelatinöse Masse, welche das Mikroskop in kleine braunrothe Kryställchen auflöst.

Das Silbersalz

wird aus der carminrothen ammoniakalischen Lösung durch salpetersaures Silber als ein schmutzig rothbrauner Niederschlag gefällt, der nicht krystallisirt.

Die vom Anilidooxybenzochinon abfiltrirte Flüssigkeit zeigte eine ziemlich intensive Rothfärbung und wurde mit Aether ausgezogen, da sie das Dioxybenzochinon enthalten musste, falls solches entstanden, resp. eine beständige Verbindung war. Der Aether hinterliess nach dem Abdunsten eine theils gelbliche, theils blaue Masse, die weder krystallisirt noch sublimirt werden konnte.

Während auf das in Alkohol suspendirte Benzochinondianilid weder Säuren noch Alkalien einwirken, vollzieht sich dagegen, neben der bereits abgehandelten Spaltung durch Säuren die

Verseifung des Dianilido-benzochinon-Anilids durch Kalilauge

ziemlich leicht, wenn nach folgender Vorschrift verfahren wird:

Behandelt man ½ gr. Trianilidobenzochinon mit 10 gr. Alkohol (96 %) und 2 gr. Kalilauge (1 : 2) eine Zeit lang im Wasserbade, so scheidet sich aus der eintretenden dunkelbraunrothen Lösung ein rothgelber Körper aus. Setzt man Wasser zu, so geht derselbe in Lösung, während etwas unverändertes Ausgangsmaterial ausgefällt wird. Aus dem Filtrat scheidet sich nach Zusatz von Säure eine rothe Verbindung ab, welche sehr leicht von den gewöhnlichen Lösungsmitteln aufgenommen und aus verdünntem Alkohol in rothen glänzenden Nadeln erhalten wird, die zwischen 191 und 192° schmelzen, mit concentrirter Schwefelsäure eine grüne Lösung geben, aus welcher die Verbindung unverändert ausgefällt wird.

Dieselbe wurde gut gereinigt und getrocknet mit Kupferoxyd verbrannt und das Resultat erzielt, dass

0,1562 gr. Substanz 0,0726 gr. Wasser und 0,4033 gr. Kohlensäure liefern.

Diese Zahlen ergeben:

C — 70,41 %
H — 5,16 %.

Da zu einer Stickstoffbestimmung und zur weiteren Untersuchung das Material fehlte, sollte selbiges in grösserer Menge unter den oben gegebenen Bedingungen dargestellt werden. Sonderbarer Weise trat aber jetzt starke Verharzung und weitergehende Zersetzung ein; es musste daher folgendes Verfahren eingeschlagen werden:

Man behandelt ½ gr. Dianilidobenzochinonanilid mit 20 gr. Alkohol (96 %) 2—2½ Stunde bei 80° im Wasserbade, wobei sich in geringer Menge das Kalisalz der neuen Verbindung in Nadeln abscheidet. Aus der Lösung fällt dann durch heisses Wasser nur noch sehr wenig des Ausgangsproductes[1]) und Salzsäure scheidet aus dem Filtrat grosse, dunkelrothe Flocken ab.

Nach dem Behandeln mit Thierkohle und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol wurden rothe Nädelchen erhalten, deren Schmelzpunkt durch nicht zu entfernende, jedenfalls aber geringe Verunreinigungen auf 183° herabgedrückt wird. Sie wurden, gut getrocknet, zur Analyse verwandt. Es zeigte sich, dass

0,2180 gr. Substanz ergeben 17,4 ccm. Stickstoff bei 12° Temperatur und 753 mm. Barometerstand, was 9,50 % Stickstoff entspricht.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel

$C_{18}H_{14}N_2O_3$

nach welcher entweder ein

Anilido-Dioxybenzochinon-Anilid:

$$C_6H\begin{cases}O\\NC_6H_5\\OH\\OH\\NHC_6H_5\end{cases}$$

oder ein Dianilido-oxybenzochinon:

$$C_6H\begin{cases}O\\O\\OH\\NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}$$

vorliegen muss.

---

[1]) Es tritt dabei ausserordentlich stark der Geruch nach Isocyanphenyl auf.

Die Kalilauge hat also hier nicht nur verseifend, sondern gleichzeitig auch oxydirend eingewirkt. In jedem Falle muss auf diesem Wege unter geeigneten Reactionsbedingungen ein Trioxychinon erhalten werden können.

Ich bin bereits mit der Fortsetzung dieser Untersuchungen beschäftigt und hoffe bald in der Lage zu sein, Näheres über den Verlauf derselben mittheilen zu können.

Die Resultate der vorliegenden Versuche sind kurz folgende:

Toluchinon und Benzochinon liefern mit Anilin seltsamer Weise, je nachdem die Reaction in alkoholischer oder essigsaurer Lösung vor sich geht, verschiedene Substitutionsproducte.

Uebereinstimmend mit den bisherigen Erfahrungen werden auch im Toluchinon ein oder zwei Wasserstoffatome leicht durch einwerthige Aminreste substituirt.

Es hat sich gezeigt, dass sowohl im Benzochinon als auch im Toluchinon ein Atom Sauerstoff leicht durch einen zweiwerthigen Aminrest ersetzt werden kann.

Dieser ist so fest gebunden, dass er bei der Verseifung nicht zuerst eliminirt wird. Es entsteht daher bei derselben kein Dianilid; auch wird nicht, wie man demnach erwarten sollte, ein einwerthiger Anilinrest durch durch OH ersetzt, sondern es bildet sich eine aetherartige Verbindung, die dann in ein Anilidooxychinonanilid übergeführt werden kann.

Erst jetzt tritt bei weiterer Behandlung der zweiwerthige Aminrest aus, und man gelangt zu demselben Producte, wie es bei der Spaltung des Dianilids erhalten wurde, zum Anilido-oxychinon, wobei bemerkenswesth ist, dass alle bisher beobachteten Anilidooxychinone blaue Verbindungen sind.

Bei zweckmässiger Behandlung kann aus dem so gewonnenen Oxyanilid die Dioxyverbindung erhalten werden.

Dianilido toluchinon-Anilid und Dianilidobenzochinon-Anilid erleiden durch alkoholische Kalilauge Spaltung; doch konnte bis jetzt noch nicht festgestellt werden, ob bei dieser Reaction die Dianilido-oxychinon oder ein Anilido-dioxychinon-Anilid entsteht.

Vorstehende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Institute der Universität Marburg ausgeführt. Dem Director desselben, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Th. Zincke

bin ich für die freundliche Unterstützung, welche er mir bei derselben zu Theil werden liess, zu grösstem Danke verpflichtet.